WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 11/00, D06F 39/02, C11D 3/39, 3/12, 3/37

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/30489

**A2** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. Oktober 1996 (03.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, PCT/EP96/01139

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 11 192.3

27. März 1995 (27.03.95)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: BEAUJEAN, Hans-Josef; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE).

Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(54) Title: METHOD OF WASHING USING NON-AQUEOUS LIQUID WASHING AGENTS WITH SEPARATE BLEACH

(54) Bezeichnung: WASCHVERFAHREN MITTELS NICHT WÄSSRIGER FLÜSSIGWASCHMITTEL MIT SEPARATER BLEICHE

#### (57) Abstract

Claimed is a method of washing woven textile fabrics in a domestic washing machine using a non-aqueous liquid washing agent containing a separate bleaching agent. The method is characterized in that the non-aqueous liquid washing agent containing bleach consists of at least two components, one component (A) containing a liquid surfactant or a liquid-surfactant mixture and the other component (B) containing the bleaching agent, which are mixed and placed in the washing machine before the washing operation. Also claimed is a device for mixing and metering multi-component washing-agent systems, the device consisting of several vessels (1, 2) joined to each other by a locking device (8) which can be displaced or rotated. Each vessel (1, 2) has an aperture (6, 6' or 7, 7') in the surface (4, 5) which is in contact with another vessel. The apertures can be brought into alignment with each other by displacing or rotating the vessels. The method and device enable a liquid washing agent containing bleach to be obtained in which the bleach is uniformly distributed and which can be added to the wash without spotting problems occurring.

#### (57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche beansprucht, das sich dadurch kennzeichnet, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden. Ferner wird eine Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme beansprucht, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung (8) miteinander verbindbaren Hohlkörpen (1, 2) besteht, wobei die Hohlkörper (1, 2) an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Flächen (4, 5) Öffnungen (6, 6' bzw. 7, 7') aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper (1, 2) relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen. Das Verfahren und die Vorrichtung ermöglichen es, daß ein Flüssigwaschmittel mit Bleiche erhalten wird, in dem die Bleiche gleichmäßig verteilt ist, das zum Waschgut gegeben wird, ohne daß Spotting-Probleme auftreten.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	GN Guinea		Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungara	NZ	Nemecland
BF	Burkina Paso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	ΙT	halien	PT	Portugal
BJ	Benin	JР	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belanis	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
α	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tachad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
RE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finaland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

# Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit Bleiche

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche in einer Haushaltswaschmaschine sowie eine Misch- und Dosiervorrichtung, welche bei diesem Verfahren eingesetzt wird.

Handelsübliche Flüssigwaschmittel enthalten im allgemeinen anionische und nichtionische Tenside sowie Wasser als Lösungsmittel. Das Einarbeiten von Bleichmittelsystemen in diese Flüssigwaschmittel hat sich als schwierig erwiesen, da sich das Bleichmittel in Gegenwart von Wasser sehr leicht zersetzt. Hinzukommt, daß die Gefahr besteht, daß die Bleichmittel, insbesondere Percarbonate, beim Einarbeiten in die flüssigen Formulierungen verklumpen. Durch diese Verklumpungen kann es lokal zu hohen Bleichmittelkonzentrationen kommen, welche insbesondere bei bunten Textilien zu Spotting-Problemen führen können und somit wäre eine gleichmäßige Bleichleistung in der Waschflotte nicht mehr gewährleistet.

In der Literatur werden verschiedene flüssige Waschmittelzusammensetzungen beschrieben, die Bleichmittel enthalten können.

Aus der europäischen Patentanmeldung 30 096 sind beispielsweise nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel aus flüssigen nichtionischen Tensiden bekannt, die 20 bis 70 Gew.-% Buildersubstanzen und 1 bis 20 Gew.-% Bleichmittel in suspendierter Form enthalten können. Falls erwünscht, können diesen Mitteln anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate oder Seife, optische Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe oder Enzyme zugesetzt werden. Es ist bevorzugt, daß das Bleichmittel eine Teilchengröße aufweist, daß nicht mehr als 30 % der Teilchen größer als 5 µm und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % größer als 10 µm sind.

In der EP-B-0 460 810 wird eine nicht-wäßrige, flüssige Reinigungsmittelzusammensetzung für Geschirrspülmaschinen beschrieben, die eine nicht-wäßrige, organische Trägerflüssigkeit und mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus organischem Reinigungsmittel, Reinigungsmittel-Builder, Schauminhibitor und Mischungen derselben sowie einen Bestandteil ausgewählt aus einer nicht-scheuernden Menge von 0,5 bis 10% von kleinen, im wesentlichen wasserunlöslichen Teilchen aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Titanoxid oder Mischungen derselben als Anti-Filmbildungsmittel enthält. Das beschriebene Mittel kann ferner 3 bis 15 Gew.-% Bleichmittel enthalten.

In der WO 94/01524 wird ein im wesentlichen nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel beschrieben, das neben nichtionischem Tensid bis zu 60 Gew.-% Buildersubstanz und zwischen 5 und 35 Gew.-% Bleichmittel enthält. Die beschriebene flüssige Waschmittelzusammensetzung enthält außerdem eine Polymerverbindung, die die Viskosität der Dispersion der festen Buildersubstanzen und Bleichmittel im nichtionischen Tensid reduziert, um eine fließ- und gießfähige Zusammensetzung zu erhalten.

In der deutschen Patentanmeldung 36 26 572 wird ein Flüssigwaschmittel beschrieben, das Buildersubstanz, insbesondere Polyacetalcarboxylat, ein die Gelbildung verhinderndes Mittel und ein das Absetzen verhinderndes Mittel, dispergiert in einem flüssigen nichtionischen Tensid, enthält.

In der Literatur wird zwar beschrieben, daß für eine stabile Dispersion der Feststoffteilchen in flüssigen Tensiden die Feststoffteilchen bevorzugt eine Teilchengröße aufweisen sollten, daß nicht mehr als 10 % der Teilchen größer sind als 10 µm. Es hat sich aber als schwierig erwiesen, die Bleichmittel gleichmäßig und ohne Verklumpungen in der flüssigen Phase zu dispergieren und ein bleichmittelhaltiges nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel herzustellen, welches über einen längeren Zeitraum lagerstabil ist.

Als Alternative zu den aus mehreren Komponenten bestehenden Wasch- und Reinigungsmitteln sind auf dem Markt auch sogenannte Baukastensysteme bekannt. Die einzelnen Systemkomponenten, die in der Regel als Feststoffe vorliegen, werden über das Zugabefach der Waschmaschine zudosiert und in der Waschtrommel vermischt. Liegen aber flüssige Komponenten und beispielsweise bei längerer Lagerung mit dem Flüssigwaschmittel nicht verträgliche Komponenten vor, so wäre es vorteilhaft, die einzelnen Komponenten, wie zum Beispiel ein Flüssigwaschmittel ohne Bleichmittel und in fester Form vorliegendes Bleichmittel separat zuzugeben. Besonders

3

vorteilhaft ist es, das Flüssigwaschmittel und die festen Komponenten vor Zugabe zur Waschmaschine zu vermischen, um eine gleichmäßige Verteilung des Bleichmittels im Waschmittel zu erreichen.

In der Literatur werden verschiedene Dosiersysteme für Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben. In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 288 345, EP-A-0 288 346 und EP-A-0 331 542 werden zweiteilige Behälter beschrieben, in welchen jeweils über separate Öffnungen ein bevorzugt flüssiges Reinigungsmittel und ein mit dem Reinigungsmittel nicht verträgliches Additiv, beispielsweise ein Bleichmittel, ebenfalls bevorzugt in flüssiger Form gegeben werden. Die beschriebenen Behälter bestehen aus einem größeren Behälter, in den ein weiterer Behälter oder Beutel eingesetzt wird. Beide Behälter bzw. Abteilungen sind separat mit den entsprechenden Flüssigkeiten füllbar.

Der in den voranstehend genannten Druckschriften beschriebene gefüllte Behälter wird in die Waschtrommel einer üblichen Haushaltswaschmaschine gegeben, und während des Waschvorgangs diffundieren die flüssigen Komponenten in die Trommel und werden dort vermischt. Diese Vorrichtung hat jedoch den Nachteil, daß eine gleichmäßige Abgabe des Bleichmittels nur in flüssiger Form erfolgen kann. Hinzukommt, daß das Bleichmittel unverdünnt abgegeben wird, und es bei direktem Kontakt mit dem Waschgut zu Spotting führen kann. Ein weiterer wirtschaftlicher und auch ökologischer Nachteil dieses Behälters ist, daß er nur für den einmaligen Gebrauch gedacht ist.

Das deutsche Gebrauchsmuster G 8801920.9 offenbart einen Dosierspeicher zur Aufnahme und Abgabe von Wäschebehandlungsmitteln, insbesondere flüssigen Wäschebehandlungsmitteln, in einer Waschmaschine oder dergleichen, der mindestens zwei zueinander flüssigkeitsdichte Aufnahmekammern, die jeweils mindestens eine Abgabeöffnung aufweist. Die einzelnen Aufnahmekammern können verschiedene Wäschebehandlungsmittel, wie sie zum Beispiel als sogenannte "Baukasten-Waschmittel" vorliegen, enthalten. Bei zwei Aufnahmekammern kann beispielsweise eine ein flüssiges Wäschebehandlungsmittel und eine andere die Bleichkomponente aufnehmen. Die Substanzen werden getrennt durch die jeweiligen Abgabeöffnungen des Dosierspeichers in das Waschwasser abgegeben. Auch mit Hilfe des in dem Gebrauchsmuster beschriebenen Dosierspeichers wird vorhandenes Bleichmittel als unverdünnte Substanz in die Waschtrommel abgegeben, wodurch wiederum die oben beschriebenen "Spotting-Probleme" auftreten können.

4

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit Bleiche in einer Haushaltswaschmachine zur Verfügung zu stellen, welches die obigen Nachteile nicht aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Dosiervorrichtung zur Verfügung zu stellen, welche es ermöglicht, zwei miteinander nicht verträgliche, d.h. über längere Zeit gemeinsam in einer Rezeptur lagerbare, Waschmittelkomponenten getrennt in einer einzigen Vorrichtung zu dosieren, anschließend in dieser Vorrichtung zu vermischen und das erhaltene Gemisch direkt in die Waschmaschine zu dosieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die bleichmittelhaltige Komponente B in einfacher Weise in der üblicherweise für Haushaltswaschmaschinen benötigten Menge mit der flüssigen Komponente A vermischen lassen und somit ein nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel mit Bleiche ergeben. Es wurde festgestellt, daß bei der Anwendung dieses direkt vor dem Waschgang hergestellten Flüssigwaschmittels die aus dem Stand der Technik beschriebenen Nachteile nicht beobachtet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zum Waschen von textilen Geweben führt im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie die bekannten pulverförmigen Universalwaschmittel, die Bleichmittel enthalten. Das erfindungsgemäß eingesetzte System hat den weiteren Vorteil, daß die Menge des Bleichmittels je nach Art der zu reinigenden Textilien und der Art der Verschmutzungen die Menge des Bleichmittels entsprechend dosiert werden können.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit separater Bleiche besteht aus mindestens zwei Komponenten. Die Komponente A enthält erfindungsgemäß flüssiges Tensid bzw. eine flüssige Tensidmischung. Bevorzugt enthält die Komponente A nichtionische Tenside, anionische Tenside und wasserlösliche Buildersubstanzen.

"Im wesentlichen nicht wäßrig" bedeutet im Rahmen dieser Erfindung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält,

5

um eine Zersetzung des Peroxid-Bleichmittels zu verhindern. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Bleichmittel zu freiem Wasser mindestens 3: 1 betragen sollte.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise flüssige, alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen (Alkylpolyglykolether) und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, die durchschnittlich 2 bis 8 EO-Einheiten pro Mol Alkohol haben können. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO-Einheiten oder 7 EO-Einheiten, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 3 EO-Einheiten und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO-Einheiten und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO-Einheiten. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholalkoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (Narrow Range Ethoxylates, NRE).

Als weitere nichtionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel Alkylpolyglykoside, Fettsäurealkylester sowie Polyhydroxyfettsäureamide enthalten.

Als anionische Tenside werden C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate und/oder Fettsäureseifen bevorzugt eingesetzt. Als Alkylsulfate eignen sich insbesondere die Schwefelsäuremonoester der C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an Oleylalkohol, enthalten können. Bevorzugte Gemische sind solche, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C<sub>12</sub>, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C<sub>14</sub>, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C<sub>16</sub>, unter 3 Gew.-% auf C<sub>10</sub> und unter 10 Gew.-% auf C<sub>18</sub> verteilt sind.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C9-C13-Alkylbenzolsulfonate, C12-C18-Alkansulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-C18-Alkanen bzw. C12-C18-Monoolefinen mit

end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Als Seifen sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische, geeignet. Die Schwefelsäuremonoester und die Seifen können insgesamt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, alleine oder in beliebigen Mischungen vorliegen.

Als weitere anionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykolethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidsäuren, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureamid-Ethersulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarboxylate, Fettsäureisethionate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Acyl-Sarcosinate, N-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl-Tauride, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyloligoglycosidsulfate, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-Phosphate sowie deren Mischungen enthalten.

Als Buildersubstanz sind alle wasserlöslichen organischen und anorganischen Buildersubstanzen geeignet. Brauchbare organische Buildersubstanzen sind beispielsweise Mono und/oder Polycarboxylate, bevorzugt die in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen, wobei Natriumcitrat besonders bevorzugt ist. Als anorganische Buildersubstanzen sind insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) NaMSi<sub>X</sub>O<sub>2x+1</sub>yH<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>yH<sub>2</sub>O bevorzugt.

7

Die Builder werden bevorzugt in Mengen eingesetzt, daß das aus den Komponenten A und B hergestellte Gemisch die Buildersubstanzen in einer Menge von 1 bis weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis weniger als 20 Gew.-% enthält.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind beispielsweise amorphe Silikate mit einem niedrigen Wassergehalt, bevorzugt mit einem Wassergehalt unter 15 Gew.-%, und Silikate in Compound-Form, beispielsweise Soda/Silikat-Compounds.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer bevorzugten Ausführungsform als Builder ein Gemisch aus Mono- und/oder Polycarboxylaten und kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikaten der allgemeinen Formel (I) NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> yH<sub>2</sub>O eingesetzt, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und/oder amorphen Silikaten. Bevorzugt liegen die Mono- und/oder Polycarboxylate und die kristallinen Schichtsilikate in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt von 3:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt von 1,2:1 bis 1:1,2 vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Enzyme als Bestandteil der Komponente A eingesetzt. Ihr Anteil kann 0,2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, betragen. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen und Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtiles, Bacillus licheniformes und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in an sich bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Weiterhin kann die Komponente A Stabilisatoren für die Enzyme enthalten. Als Stabilisatoren, die auch als Stabilisatoren für Perverbindungen geeignet sind, kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure (HEDP) in Betracht. Die voranstehend genannten Polyphosphonsäuren sind auch geeignet, um Spuren von Schwermetall zu binden. Als geeignete Komplexbildner für Schwermetalle sind beispielsweise die voranstehend genannte HEDP und die Ethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) geeignet.

Die Komponente A kann weiterhin schmutzablösende Polymere enthalten. Die schmutzablösenden Polymere sind bevorzugt in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% enthalten. Bevorzugte schmutzablösende Polymere sind solche Polymere, welche Ethylenglykolterephthalat-

8

gruppen und Polyethylenglykolterephthalatgruppen, die jeweils 17 bis 110 Ethylenglykolgruppen aufweisen, enthalten, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von 50:50 bis 90:10 beträgt. In diesen Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten in dem Bereich von 750 bis 5000. Die Polymeren können ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 200000 besitzen. Im Polymer können Ethylenglykolterephthalat und Polyethylenglykolterephthalat will-kürlich verteilt vorliegen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenglykolterephthalat/Polyethylenglykolterephthalat von 65:35 bis 90:10, vorzugsweise von 65:35 bis 80:20, wobei die verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten ein Molekulargewicht von 750 bis 5000, bevorzugt 1000 bis 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50000 aufweist. Ein Beispiel für handelsübliche Polymere dieser Art ist das unter der Handelsbezeichnung "Repel-O-Tex SRP3" von Rhône-Poulenc, Frankreich vertriebene Produkt.

Die bevorzugt eingesetzten schmutzablösenden Polymere können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylengylkolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-PS 3479212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Buildersubstanzen kann die Komponente A weitere anorganische Substanzen enthalten. Als geeignete Substanzen können in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, z. B. Soda, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisulfate, Phosphate genannt werden. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, enthalten sein.

Als weitere Bestandteile kann die Komponente A optische Aufheller sowie Vergrauungsinhibitoren, schauminhibitoren, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die Bestandteile der Komponente A können in an sich bekannter Weise durch einfaches Vermischen und anschließendes Naßmahlen hergestellt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Komponente B enthält Bleichmittel. Als Bleichmittel dienende, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde Verbindungen sind insbesondere Natriumper-

9

carbonat, Natriumborate, insbesondere das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperborattetrahydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure, geeignet. Wegen der guten Umweltverträglichkeit wird Natriumpercarbonat besonders bevorzugt eingesetzt.

Die Komponenten A und B werden in solchen Mengenverhältnissen vermischt, daß im erfindungsgmäßen Verfahren eine wirksame Menge Bleichmittel vorliegt. Bevorzugt werden die Komponenten A und B in solchen Mengenverhältnissen vermischt, daß das erhaltene Gemisch das Bleichmittel in einer Menge von über 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt über 20 bis 30 Gew.-%, enthält.

Das Einarbeiten des Komponente A wird erleichtert, wenn das Bleichmittel und bevorzugt die gegebenenfalls enthaltenen Feststoffteilchen eine Teilchengröße aufweisen, das nicht mehr als 30 % der Teilchen größer als 5  $\mu$ m und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 % größer als 10  $\mu$ m sind.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren werden. Beispiele hierfür sind die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N, N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) und 1,5-Diacetyl-2,4-Dioxo-Hexahydro-1,3,5-Triacin (DAHT).

Als weitere Bestandteile kann die Komponente B übliche, in fester oder flüssiger Form vorliegende Inhaltsstoffe enthalten, die üblicherweise in Waschmitteln vorliegen. Hier sei insbesondere auf die voranstehenden anionischen Tenside, sowie wasserlösliche und auch wasserunlösliche Buildersubstanzen sowie die oben beschriebenen anorganischen Substanzen hingewiesen.

Die Komponenten A und B werden vor dem Waschvorgang in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und sorgfältig vermischt, so daß das Bleichmittel möglichst gleichmäßig in der flüssigen Tensidphase verteilt ist. Anschließend kann das Gemisch aus den Komponenten A und B

10

dem Waschvorgang über die in der Waschmaschine befindliche Dosiervorrichtung zugeführt werden, oder das Gemisch wird direkt, ggf. über eine spezielle Dosiervorrichtung, in den Waschraum, in der Regel Waschtrommel, gegeben.

Wird eine Dosiervorrichtung verwendet, kann das Waschwasser das Waschmittel langsam aus der Dosiervorrichtung spülen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung miteinander verbindbaren Hohlkörpern besteht, wobei die Hohlkörper an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Fläche Öffnungen aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen.

In der erfindungsgemäßen Misch- und Dosiervorrichtung können direkt vor dem Dosieren in die Waschmaschine einzelne, üblicherweise über einen längeren Zeitraum nicht miteinander verträgliche, d.h. im Gemisch nicht lagerbare Waschmittelkomponenten vordosiert und vermischt werden. Beispielsweise kann ein gut dosierbares Flüssigwaschmittel, das kein Bleichmittel enthält, mit einem in fester Form, beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorliegenden Bleichmittel jeweils in separaten Hohlkörpern der Vorrichtung dosiert und dann durch Öffnung der Verbindung zwischen den Hohlkörpern vermischt werden. Das erhaltene Gemisch kann dann in die Waschmaschine dosiert werden. Eine derartige Vorgehensweise hat den Vorteil, daß das Bleichmittel gleichmäßig im Flüssigwaschmittel verteilt vorliegt und in verdünnter Form in die Waschmaschine gegeben wird. Dadurch wird vermieden, daß hohe Bleichmittelkonzentrationen direkt mit den zu behandelnden Textilien in Kontakt kommen, wodurch das Spotting vermieden werden kann.

Erfindungsgemäß enthalten die Hohlkörper an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Flächen mindestens eine Öffnung. Über diese Öffnungen kann der Hohlkörper zum einen mit der jeweiligen Waschmittelkomponente gefüllt werden, zum anderen dienen die Öffnungen dazu, daß sie beim Verdrehen der Hohlkörper miteinander fluchten, so daß ein gemeinsamer Hohlraum entsteht. Über die Öffnung können die einzelnen Komponenten in den jeweils benachbarten Hohlraum gelangen, so daß das Vermischen der einzelnen Komponenten erfolgen kann.

11

Die Verbindung der einzelnen Hohlkörper erfolgt erfindungsgemäß über einen verdrehbaren oder verschiebbaren Verschluß. Die Hohlkörper sind lösbar miteinander verbunden. Die lösbare Verbindung hat den Vorteil, daß die Hohlkörper getrennt voneinander mit den jeweiligen Waschmittelkomponenten gefüllt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Hohlkörper über eine Schraub- oder Bajonettverbindung miteinander lösbar verbunden.

Die erfindungsgemäße Misch- und Dosiervorrichtung wird in der Regel aus Kunststoff hergestellt. Aus Kostengründen sind spritzbare oder gießbare Materialien bevorzugt. Zur leichteren Dosierung ist es bevorzugt, daß die Hohlkörper an ihrer Außenwand gut sichtbar eine Skala aufweisen.

Der Gegenstand der Erfindung ist in der beiliegenden Zeichnung in einem Ausführungsbeispiel dargestellt. Diese Zeichnung ist eine Explosionszeichnung der erfindungsgemäßen Misch- und Dosiervorrichtung.

Der Misch- und Dosierbehälter 1 besteht aus zwei Hohlkörpern 1 und 2. Die Hohlkörper 1 und 2 weisen an ihren jeweils aneinander stoßenden Flächen 4 und 5 Öffnungen 6,6' und 7,7' auf. In der hier dargestellten Ausführungsform weisen die Hohlkörper an den Flächen 4 und 5 jeweils zwei einander gegenüberliegend angeordnete Öffnungen 6,6' und 7,7' auf. Die Öffnungen 6 und 6' bzw. 7 und 7' können jeweils in einem Winkel von 170° bis 190° (Mittelwert 180°) zueinander angeordnet sein.

Der Hohlkörper 1 ist bevorzugt ein topfförmiger Behälter mit entfernbarem Deckel 3, über den das Füllen des Holkörpers erfolgen kann. Der Hohlkörper 2, in den die flüssige Komponente gefüllt werden kann ist vorzugsweise ein bis auf die Öffnungen (7,7') verschlossener Hohlzylinder.

Der Hohlkörper 1 hat einen zum Hohlkörper 2 hin überstehenden Zentrierrand 8, der beim Zusammensetzen der Hohlkörper 1,2 auf den Hohlkörper 2 aufgesetzt wird. Auf diese Weise sind beide Hohlkörper 1,2 zueinander zentriert. In der in der Figur dargestellten Ausführungsform nimmt der Zentrierrand 8 das dem Hohlkörper 1 zugehörige Element 9 eines Drehbajonetts auf. Die dem Hohlkörper 2 zugehörigen Elemente 10 des Drehbajonetts befinden sich am oberen, durch den Zentrierrand 9 übergriffenen Rand des Hohlkörpers 2.

Steckt man die Hohlkörper 1 und 2 in der hier dargestellten Form zusammen, so werden die Öffnungen 6,6' bzw. 7,7' durch die geschlossenen Flächen 5 und 4 des jeweils anderen Hohlkörpers

12

verschlossen. Dabei nehmen die Ausschnitte 6,6' und 7,7' einen Winkel von 85° bis 95° (Mittelwert 90°) zueinander an. Die beiden Hohlkörper 1,2 stehen dann nicht miteinander in Verbindung. Verdreht man die Hohlkörper um einen Relativwinkel von 90°, so fluchten die Öffnungen 6 und 7 bzw. 6' und 7', so daß ein kontinuierlicher Hohlraum entsteht. Durch einfaches Schütteln können die in den Hohlkörpern 1 und 2 befindlichen Waschmittelkomponenten vermischt werden. Zum Entleeren der Vorrichtung können die Hohlkörpers 1,2 wieder getrennt werden und die Entleerung erfolgt über die Ausschnitte 6,6' und 7,7' üblicherweise in das Waschmittelfach einer Haushaltswaschmaschine.

In einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung erfolgt das Vermischen der einzelnen Komponenten in der Waschtrommel durch deren Bewegung. Der Hohlkörper 1 weist in der hier dargestellten Ausführungsform einen perforierten Deckel 3 auf. Diese Ausführungsform kann eingesetzt werden, wenn die Entleerung der Vorrichtung direkt in der Waschtrommel erfolgen soll. Durch die Öffnungen kann Wasser in die Misch- und Dosiervorrichtung eintreten und das Waschmittel herauslösen.

13

#### **Beispiele**

Die Komponenten A und B, die die unten angegebenen Bestandteile enthielten, wurden in einem Gewichtsverhältnis von 2,6 zu 1 kurz vor dem Waschen in der erfindungsgemäßen Dosiervorrichtung zusammengegeben, gründlich vermischt und in die Waschmaschine gegeben.

Die Komponente A enthielt die folgenden Bestandteile:

Komponente A	Gew%
Dehydol(R) LT71)	33,5
Dehydol(R) LST 80/202)	26,7
Maranil(R) A3)	5,1
Edenor(R) HT 354)	0,5
Na-Citrat	20,3
Propylengiykol-1,2	1,3
TAED	9,2
VP1132 <sup>5</sup> )	0,3
Turpinal(R) 2 NZ6)	0,8
BLAP(R) 2007)	2,1
Wasser	0,2

- Dehydol<sup>(R)</sup> LT7 ist ein ethoxylierter C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalhohol mit durchschnittlich 7 EO-Einheiten (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 2) Dehydol<sup>(R)</sup> LST 80/20 ist ein Gemisch aus 80% eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohols mit durchschnittlich 5 EO-Einheiten und 20% eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohols mit durchschnittlich 3 EO-Einheiten (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf).
- 3) Maranil(R) A ist ein C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat (Handelsprodukt der Fa. Hüls, Marl)
- 4) Edenor(R) HT 35 ist eine C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 5) VP 1132 ist ein Silikonöl (Handelsprodukt der Fa. Dow Corning)
- 6) Turpinal(R) 2 NZ ist ein Hydroxyethyldiphosphonat (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)
- 7) BLAP(R) 140 ist eine Protease (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf)

14

#### Komponente B:

Natriumpercarbonat

### Ergebnisse:

Es wurde festgestellt, daß sich die Waschmittelkomponenten in der erfindungsgemäßen Vorrichtung gut vermischen ließen, das Bleichmittel war gleichmäßig und ohne Verklumpungen in der flüssigen Phase dispergiert. Das erhaltene Gemisch wurde aus der Vorrichtung vom in die Waschmaschine eintretenden Wasser schnell herausgespült. Bei der gewaschenen Wäsche wurden keine Spotting-Effekte beochachtet.

15

## **Bezugszeichenliste**

1	Hohlkörper
2	Hohikörper
3	perforierter Deckel
4	Fläche des Hohlkörpers 1
5	Fläche des Hohlkörpers 2
6,6′	Öffnungen in der Fläche 4
7,7′	Öffnungen in der Fläche 5
8	Zentrierrand
9	Element des Drehbajonetts am Hohlkörper 1
10	Element des Drehbajonetts am Hohlkörper 2

16

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Waschen von textilen Geweben in einer Haushaltswaschmaschine unter Anwendung eines nicht-wäßrigen Flüssigwaschmittels mit separater Bleiche, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-wäßrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche aus mindestens zwei Komponenten besteht, wobei eine Komponente A ein flüssiges Tensid oder eine flüssige Tensidmischung und eine Komponente B Bleichmittel enthält, die vor dem Waschvorgang vermischt und in die Waschmaschine gegeben werden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A nichtionische Tenside, anionische Tenside und wasserlösliche Buildersubstanzen enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tensiden ausgewählt sind aus der Gruppe der C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykolether.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten und/oder Fettsäureseifen.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Builder ein Gemisch sind aus Mono- und/oder Polycarboxylaten und kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>yH<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und/oder amorphen Silikaten.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren, oligomeren und polymeren Carboxylate und die kristallinen Schichtsilikate und/oder amorphen Silikate in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4, bevorzugt 3:1 bis 1:3, insbesondere 1,2:1 bis 1:1,2 vorliegen.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und B in einer Dosiervorrichtung vorgemischt und in der Dosiervorrichtung zu Beginn des Waschvorgangs in die Waschtrommel gegeben werden.

- 8. Misch- und Dosiervorrichtung für Mehrkomponenten-Waschmittelsysteme, die aus mehreren jeweils über eine verschieb- oder verdrehbare Verriegelvorrichtung (9,10) miteinander verbindbaren Hohlkörpern (1,2) besteht, wobei die Hohlkörper (1,2) an den jeweils an einen anderen Hohlkörper anstoßenden Fläche (4,5) Öffnungen (6,6' bzw. 7,7') aufweisen, die sich durch Verschieben oder Verdrehen der Hohlkörper (1,2) relativ zueinander zur Fluchtung bringen lassen.
- 9. Misch- und Dosiervorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkörper (1,2) über einen Bajonettverschluß (9,10) miteinander verbunden werden.
- 10. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hohlkörper (1) ein topfförmiger Behälter mit entfernbarem Deckei (3) ist.
- 11. Misch- und Dosiervorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Deckel (3) perforiert ist.
- 12. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der andere Hohlkörper (2) ein bis auf die Öffnungen (7,7') verschlossener Hohlzylinder ist.
- 13. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (6,6' bzw. 7,7') in den Flächen (4,5) der Hohlkörper (1,2) jeweils in einem Winkel von 170° bis 190° zueinander angeordnet sind.
- 14. Misch- und Dosiervorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungen (6,6',7,7') jeweils in einem Winkel von 85° bis 95° zueinander angeordnet sind, wenn die Hohlkörper 1 und 2 miteinander verbunden sind.



information on patent family members

Inte mai Application No PCT/US 98/24816

	tent document in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
ΕP	0158260	A	16-10-1985	DE	3413292 A	17-10-1985
				JP	60229999 A	15-11-1985
				US	4634544 A	06-01-1987
EP	0068232	Α	05-01-1983	DE	3124210 A	30-12-1982
US	5460736	Α	24-10-1995	AU	3216995 A	02-05-1996
				BR	9509285 A	18-11-1997
				CN	1168689 A	24-12-1997
				CZ	9701033 A	17-09-1997
				EΡ	0785977 A	30-07-1997
				JP	10506966 T	07-07-1998
				WO	9611248 A	18-04-1996
ΕP	0112593	Α	04-07-1984	US	4597898 A	01-07-1986
				AU	575034 B	21-07-1988
				AU	2280283 A	28-06-1984
				CA	1220395 A	14-04-1987
				DK	20491 A	06-02-1991
				DK	598283 A,B,	24-06-1984
				EG	17032 A	30-10-1993
				FI	834748 A,B,	24-06-1984
				GB	2133415 A,B	25-07-1984
				GB	2175597 A,B	03-12-1986
				GB	2180249 A,B	25-03-1987
				GR	82407 A	13-12-1984
				HK	58390 A	10-08-1990
				HK	58790 A	10-08-1990
				HK	74590 A	28-09-1990
				ΙΈ	56486 B	14-08-1991
				JP	1773204 C	14-07-1993
				JP	4054719 B	01-09-1992
				JP	59166598 A	19-09-1984
				US	4891160 A	02-01-1990
			·	CA	1213286 A	28-10-1986
EĐ	0043622	Α	13-01-1982	US	4386000 A	31-05-1983